

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

AL ALLOY BRAZING SHEET FOR VACUUM BRAZING

Patent Number: JP9268339
Publication date: 1997-10-14
Inventor(s): ONDA TOKINORI;; KANO HIROSHI;; INABAYASHI YOSHITO
Applicant(s): FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE
Requested Patent: ☐ JP9268339
Application Number: JP19960081671 19960403
Priority Number(s):
IPC Classification: C22C21/00; B23K1/19; B23K35/22; F28F21/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Al alloy brazing sheet suitable for use in a heat exchanger to be joined and assembled by vacuum brazing and having excellent corrosion resistance.

SOLUTION: This Al alloy brazing sheet is constituted of an Al alloy core material 5, having a composition consisting of, by mass, 0.01- 1.0% Si, 0.05-0.8% Fe, 0.3- 1.2% Mn, 0.1-1.0% Cu, 0.01 - 0.20% Mg, 0.01 -0.20% Ti, and the balance Al with inevitable impurities, and an Al- Si-Mg brazing filler metals 3, 3', applied to both sides of the core material at 5 -20% cladding rate per side. Further, an intermediate layer 4, of $\geq 30 \mu\text{m}$ thickness, composed of an Al alloy consisting of 0.5- 2.0% Mg and the balance Al with inevitable impurities, is provided, at $\leq 35\%$ cladding rate, between the brazing filler metal on the side C to be the outside surface of a heat exchanger and the core material.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268339

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 21/00			C 2 2 C 21/00	J
B 2 3 K 1/19			B 2 3 K 1/19	F
	3 1 0		35/22	3 1 0 E
F 2 8 F 21/08			F 2 8 F 21/08	D

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-81671

(22) 出願日 平成8年(1996)4月3日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 恩田 時伯

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 鹿野 浩

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 稲林 芳人

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

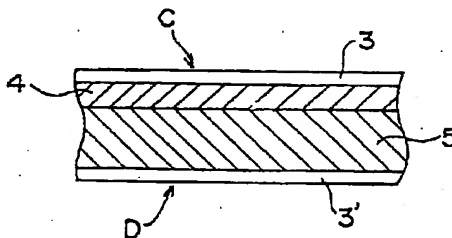
(74) 代理人 弁理士 河野 茂夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 真空ろう付け用 Al 合金製ブレージングシート

(57) 【要約】

【課題】 真空ろう付けで接合組立てる熱交換器に適した耐食性に優れた Al 合金製ブレージングシートを見出すこと。

【解決手段】 Al 合金製ブレージングシートの構成は、Si: 0.01~1.0mass% (以下単に%と記す)、Fe: 0.05~0.8%, Mn: 0.3~1.2%, Cu: 0.1~1.0%, Mg: 0.01~0.20%, Ti: 0.01~0.20%を含有し、残部が Al および不可避免の不純物からなる Al 合金芯材と、その両面に、片面につき5~20%のクラッド率で被覆された Al-Si-Mg 系ろう材とからなり、更に熱交換器の外面となる側のろう材と芯材の間に、Mg: 0.5~2.0%を含有し、残部が Al および不可避免の不純物からなる Al 合金であって、厚さが30μm以上で、かつクラッド率が35%以下の中間層を設けたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プレス成形したブレージングシートを真空ろう付けにより接合してタンク部および冷媒通路を構成する熱交換器用のAl合金製ブレージングシートであって、その構成は、Si:0.01~1.0mass%、Fe:0.05~0.8mass%、Mn:0.3~1.2mass%、Cu:0.1~1.0mass%、Mg:0.01~0.2mass%、Ti:0.01~0.2mass%を含有し、残部がAlおよび不可避的不純物からなるAl合金芯材と、その両面に、片面につき5~20%のクラッド率で被覆されたAl-Si-Mg系ろう材とからなり、更に前記タンク部および冷媒通路の外周となる側のろう材と芯材の間に、Mg:0.5~2.0mass%を含有し、残部がAlおよび不可避的不純物からなるAl合金であって、厚さが30μm以上で、かつクラッド率が35%以下の中間層を設けたことを特徴する真空ろう付け用Al合金製ブレージングシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車および各種産業用のAl合金製熱交換器等をろう付け（ブレージング）、特に真空ろう付けで接合組立する場合に、これに適した耐食性の優れた真空ろう付け用Al合金製ブレージングシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 Al合金製の複雑な構造体を製造する場合、ろう付け法は有効な手段であり、特にフラックスを必要としない真空ろう付け法は、公害上の心配がないことから盛んに行われている。真空ろう付けは、AlまたはAl合金を芯材とし、その片面または両面にAl合金ろう材を皮材としてクラッドしたブレージングシートを用いて各種形状に成形し、これらの部材を所定の構造体例えば熱交換器に組立、これを真空中で加熱してろう付けを行う方法である。

【0003】 真空ろう付け用ブレージングシートには、各種の芯材用アルミニウム合金と皮材用アルミニウム合金ろう材が開発され、現在ではこれらの材料についてJIS-Z-3263及びJIS-H-4000により規格化されている。熱交換器に使用される真空ろう付け用ブレージングシートとしては、芯材としてJIS-3003（代表例Al-0.15mass%Cu-1.1mass%Mn合金、mass%は以下単に%と記す）、JIS-3005（代表例Al-1.1%Mn-0.4%Mg合金）、JIS-3105（代表例Al-0.6%Mn-0.6%Mg合金）を、皮材としてJIS-4004（代表例Al-10%Si-1.5%Mg合金）、JIS-4104（代表例Al-10%Si-1.2%Mg-0.1%B合金）ろう材を用いるのが通常である。またブレージングシートは、板厚が0.2

~1.2mm程度であり、ろう材のクラッド率は全板厚に対して片面につき5~20%で、片面あるいは両面にクラッドされている。

【0004】 こうしたブレージングシートを用いた中空構造を有するAl合金製熱交換器としてはドロンカップタイプのエバポレータ、オイルクーラー、ラジエーター等が製造されている。例えば図4に示すごとく、ドロンカップタイプのエバポレータ10は、ブレージングシートを成形加工して図1および図2に示す部材1を作製し、この部材1を図4に示すように積層し、積層した部材1間にコルゲートフィン2を配設し、さらにサイドプレート6、6'、冷媒入口管7、冷媒出口管8を配設して組立し、これを真空ろう付したもので、ろう付は $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ Pa台の真空中で、約873Kに加熱して行われる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、自動車の軽量化に伴い、これら熱交換器に使用する材料に対して、板厚の薄肉化及び高強度化が要求されつつある。これに対応する方策として、ブレージングシートの芯材にCuを添加して、高強度を得ている。しかしながら、芯材中に添加したCuは、ろう付加熱時に溶融したろう材中に拡散し、ろう付加熱後にろう材が凝固する際に共晶部に排出、濃化される。そのため芯材にCuが多いブレージングシート程、ろう材中に拡散したCu層が腐食の起点となり、腐食の進行が早くなるという問題がある。一方、自動車用熱交換器の使用環境は様々であるが、特に腐食環境の厳しい地方（例えば東南アジア、中近東地方）での使用に対して、耐食性の優れたドロンカップタイプの熱交換器（又これに使用するブレージングシート）の開発が切望されている。本発明の課題は、前記のような耐食性に優れた熱交換器、これに使用する真空ろう付け用Al合金製ブレージングシートを見出すことである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討の結果、ブレージングシート部材の耐食性を向上させるためには、中間層により、ろう付加熱中の芯材からろう材へのCuの拡散の防止効果と犠牲陽極効果を、ブレージングシートに付与することが有効であるとの知見を得た。本発明は、上記の知見に基づいてなされたものである。

【0007】 即ち本発明は、プレス成形したブレージングシートを真空ろう付けにより接合してタンク部および冷媒通路を構成する熱交換器用のAl合金製ブレージングシートであって、その構成は、Si:0.01~1.0%、Fe:0.05~0.8%、Mn:0.3~1.2%、Cu:0.1~1.0%、Mg:0.01~0.2%、Ti:0.01~0.2%を含有し、残部がAlおよび不可避的不純物からなるAl合金芯材と、その両面に、片面につき5~20%のクラッド率で被覆された

Al-Si-Mg系ろう材とからなり、更に前記タンク部および冷媒通路の外面となる側のろう材と芯材の間に、Mg:0.5~2.0%を含有し、残部がAlおよび不可避的不純物からなるAl合金であって、厚さが30 μ m以上で、かつクラッド率が35%以下の中間層を設けたことを特徴する真空ろう付け用Al合金製ブレージングシートである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる真空ろう付け用Al合金製ブレージングシートの芯材、ろう材、中間層について、詳細に説明する。

1. 芯材の合金組成について

まず、本発明のブレージングシートの芯材に使用するAl合金はAl-Si-Fe-Mn-Cu-Mg-Ti合金であるが、添加元素の意義とその範囲の限定理由について説明する。Siは、Mn、Feとの金属間化合物を析出し強度の向上に寄与している。添加量が0.05%未満では強度の向上効果が十分ではなく、1.0%を超えるとブレージング加熱時に芯材が熔融する危険性がある。従って、Siの添加量は0.05~1.0%に規定

した。【0009】Feは、Mnとの金属間化合物を析出し強度の向上に寄与している。添加量が0.05%未満では強度の向上効果が十分ではなく、0.8%を超えると鋳造時に巨大な晶出物を生じて、ブレージング加熱時に芯材の再結晶粒径が小さくなり、ろう材の芯材への異常拡散を生じ、ろう付け性が低下する。従って、Feの添加量は0.05~0.8%とするが、Mn/Fe比が大きくなると、腐食の起点となりうるAl-Mn-Fe系の金属間化合物の析出が抑制されるため、耐蝕性が向上する観点から、0.2~0.4%とするのがより好ましい。

【0010】Mnは、金属間化合物を合金中に分散させ、強度を向上させるのに必要な元素である。この量が0.3%未満では強度向上の効果が十分でなく、1.2%を超えると成形性が低下し、積層型のエバポレータプレートとして成形が出来なくなる危険性があり、またろう付け時に芯材へのろう材の拡散量が増え、ろう付け性を低下させる。従ってその範囲は0.3~1.2%とするが、Mn/Fe比が大きくなると、前記のごとく耐蝕性が向上する観点から、0.8~1.1%とするのがより好ましい。

【0011】Cuは、芯材に固溶して芯材の強度を向上させる役割をする。また、芯材に固溶することで芯材の電位を費にし、中間層である犠牲材との電位差を大きくして中間層の犠牲陽極効果をより一層働かせる。しかし、その添加量が0.1%未満では強度向上に寄与しない。また、添加量が1.0%を超えたらろう付け加熱冷却過程で芯材の粒界にCuAl₂を析出し芯材の耐蝕性を損ねるだけでなく、ろう付け加熱中にろう材に拡散す

る量が多くなり、ろう材自身の腐食の起点を増やしてしまう。また、添加量が1.0%を超えると873Kの加熱で芯材が熔融する危険性がある。従って、Cuの添加量は0.1~1.0%とするが、0.3~1.0%がより好ましい。

【0012】Mgは、Cuの場合と同様に芯材に固溶して、芯材の強度向上に寄与する。添加量が0.01%未満では強度向上に寄与しなく、また0.2%を超えると芯材に粒界腐食を発生させ耐蝕性を損なう。従って、Mgの添加量は0.1~0.2%とする。

【0013】Tiは、微量の添加で鋳塊組織の微細化の効果がある。また、腐食を層状にする働きがあり耐蝕性が向上する効果もある。本発明においては、耐蝕性の観点から0.01~0.20%添加する。その添加量が0.01%未満ではその効果がなく、また0.20%を超えると材料の製造が困難となる。なお、最適添加量は、0.10~0.20%程度とするのがよい。

【0014】芯材における上記以外の元素で不可避的不純物としては、Cr、Zn等があるが、一般に許容される範囲、即ちCrは0.20%以下、Znは0.40%以下なら、特に問題ない。

【0015】2. ろう材について

本発明に用いられるろう材については、特に制限はない。通常、真空ろう付けに使用されるAl-Si-Mg系ろう材、即ち4004（代表例Al-10%Si-1.5%Mg合金）、4104（代表例Al-10%Si-1.2%Mg-0.1%B合金）等を用いることが出来る。また、ろう材のクラッド率についても、通常のクラッド率即ち全板厚に対して片面につき5~20%を用いることが出来る。なお、本発明の場合、板の両面にクラッドされる。

【0016】3. 中間層について

次に、本発明によるブレージングシートの中間層に使用するAl-Mg合金について説明する。中間層に使用するAl-Mg合金は、芯材の元素Cuがろう付け加熱中にろう材に拡散するのを防止する役目をする。この中間層であるAl-Mg合金材は、合金中のMgがろう付け加熱中に固溶し、ろう材、芯材よりも電位的に卑になる。このことによりろう材から発生した腐食が、犠牲陽極効果により中間層で止まるといった効果がある。この効果を得るため、本発明においてはMgは0.1~2.0%添加する。Mgをこの範囲にする理由は、添加量が0.1%未満では、この効果が少なく、2.0%を超えると過腐食となるからである。また、別の理由としてMgの添加量が2.0%を超えると、熱間圧延での合わせ圧延（クラッド圧延）でろう材及び芯材に接合しないという問題がある。

【0017】中間層のAl-Mg合金におけるMg以外の元素で不可避的不純物としては、Si、Fe、Cr、Zn等があるが、一般に許容される範囲は、Si0.6

%以下、FeO、7%以下、CrO、10%以下、ZnO、20%以下であるが、特にSiは0.2%以下、Feは0.25%以下とするのがより好ましい。

【0018】次に、このAl合金中間層は、芯材の一方即ち熱交換器のタンク部および冷媒通路の外側に相当する面に設け、更にその上にろう材がクラッドされる。なお、芯材の他方の面には、直接ろう材がクラッドされる。このようにタンク部および冷媒通路の外側に相当する面に中間層を設ける理由は、外側の方が腐食環境が過酷となるからである。

【0019】本発明に係わるAl合金製ブレージングシートの中間層において、その厚さを30 μ m以上としたのは、中間層の厚さが30 μ m未満の場合には、ろう付加熱時に芯材のCuが中間層を通り越してろう材まで拡散するからである。ろう材に達したCuは、ろうが溶融、凝固する際に共晶部に排出されて濃化し、腐食の起点となって耐食性を低下させる。

【0020】また、中間層のクラッド率を全板厚に対して35%以下としたのは、シートの全板厚に対して中間層が厚くなりすぎると、芯材を犠牲防食する部分が多くなりすぎて腐食が進行した場合に残留する板厚が薄くなり、熱交換器の内部圧力に耐えられなくなるからである。また、クラッド率が35%を越えると、熱間圧延でのろう材と芯材との合わせ圧延で、各々を所定のクラッド率に圧延することが困難となる。従って、Al-Mg合金の中間層は、30 μ m以上の厚さで、かつクラッド率は35%以下とする。

【0021】本発明に係わるAl合金製ブレージングシートの構成は、前述のとおりであるが、このシート(板)の断面構造を図示すると、図5のとおりである。即ち、Al合金芯材5の熱交換器のタンク部および冷媒通路の外面に相当する側Cに中間層4を介して、ろう材3を設け、芯材5の他方の側(内面に相当する側)Dにろう材3を設けた4層構造である。

【0022】また、本発明に係わるAl合金製ブレージングシートの製造方法は、従来と同様に、常法に従って製造することができる。即ち芯材、中間層材、ろう材の所定のAl合金材を溶解鑄造し、この鑄塊を均質化熱処理(ソージング)し、更に必要に応じて所定の厚さに圧

延し、これらを合わせ熱間圧延し、続いて冷間圧延(必要に応じて焼鈍)して製造することが出来る。

【0023】

【実施例】次に、本発明の実施例を、比較例従来例と比較して更に詳細に説明する。表1に示す各種の芯材鑄塊を製造し、これを面削後600 $^{\circ}$ C \times 9時間の均質化熱処理をした。この鑄塊の片面に表1に示すMg量の異なる各種の中間層材を全板厚に対して5~40%のクラッド率で合わせ、更にその外側の両面にJIS-4004合金(Al-10%Si-1.5%Mg合金)からなるろう材を片面あたり15%クラッドし、これを490 $^{\circ}$ Cに加熱して、合わせ熱間圧延した。続いて、冷間圧延、中間焼鈍、冷間圧延、最終焼鈍(360 $^{\circ}$ C \times 2h)を行い、表1に示す本発明例(No. 1~8)、比較例(No. 9~12)の厚さ0.4mmのブレージングシートを製造した。なお、表1の如く中間層材を使用しない従来例(No. 13~14)のブレージングシート(3層材)も製造した。

【0024】これら表1に示すブレージングシート(焼鈍材)を図1の形状にプレス成形して熱交換器の冷媒通路部材を製作した。これを洗浄し、中間層側が外面となるように積層し、図4のような形状の熱交換器(ドロンカップエバポレーター)に組み立てた。なおフィンは、3203合金(Al-1.2%Mn合金)からなるコルゲートフィンを使用した。

【0025】次に、これを6.7 \times 10 $^{-3}$ Paの真空中で873K \times 3分間の真空ろう付加熱を行いドロンカップエバポレーターを得た。得られたエバポレーターについて、JIS-H-8601の腐食試験(CASS試験)を実施した。試験開始後2ヶ月を経過したところで、表面腐食生成物を除去し、貫通孔食の有無、最大孔食部の孔食深さを測定して評価した。なお孔食深さは、光学顕微鏡を用いて焦点深度法により測定した。この測定結果を表1に併記した。なお、上記の試験とは別に、ろう付け後の芯材、中間層材、ろう材の電位を測定し表1に併記した。

【0026】

【表1】

	芯材							中間層材			ろう付 け後の 芯材の 電位 (A)	ろう付 け後の 中間層 の電位 (B)	ろう付 け後の ろう材 の電位 (C)	電位 差 A-B mV	電位 差 A-C mV	腐食試験 後2ヶ月の 最大孔食 深さ (μm)			
	合金組成 (mass%)							合金組成 に対する ろう材の 厚さ、%	厚さ μm										
	Re	合金組成 (mass%)																	
		Si	Fe	Mn	Cu	Ti	Al及び不可 溶の不純物			Mg							Al及び不可 溶の不純物		
本 発 明 例	1	0.05	0.25	1.10	0.30	0.10	0.01	残	2.00	残	4.0	1.0	-700	-760	-720	6.0	2.0	25.0	
	2	0.05	0.50	0.80	0.50	0.05	0.15	残	1.50	残	4.0	1.0	-700	-740	-720	4.0	2.0	25.0	
	3	0.40	0.25	0.80	0.60	0.05	0.15	残	0.50	残	8.0	2.0	-680	-730	-720	5.0	4.0	20.0	
	4	0.40	0.25	1.10	1.00	0.05	0.15	残	1.00	残	6.0	1.5	-660	-740	-720	8.0	6.0	20.0	
	5	0.60	0.50	0.80	0.30	0.05	0.15	残	0.50	残	8.0	2.0	-700	-730	-720	3.0	2.0	30.0	
	6	0.60	0.05	0.80	0.50	0.10	0.15	残	1.00	残	10.0	2.5	-700	-740	-720	4.0	2.0	30.0	
比 較 例	7	1.00	0.25	1.10	0.60	0.20	0.15	残	1.00	残	8.0	2.0	-680	-740	-720	8.0	6.0	20.0	
	8	1.00	0.05	0.80	1.00	0.05	0.15	残	1.00	残	10.0	2.5	-660	-740	-720	8.0	6.0	20.0	
	9	0.05	0.25	1.10	1.20	0.10	0.01	残	1.00	残	4.0	1.0	-680	-690	-700	1.0	2.0	實測	
	10	0.05	0.50	0.50	0.50	0.10	0.15	残	0.50	残	2.0	5	-710	-720	-710	1.0	1.0	實測	
	11	1.20	0.05	0.80	1.00	0.05	0.15	残	2.50	残	4.0	1.0	(圧延時に製造不可)						
	12	0.60	0.50	0.80	0.30	0.05	0.15	残	0.50	残	16.0	4.0	(圧延時に製造不可)						
従 来 例	13	0.05	0.25	1.10	0.15	0.15	0.17	残	—	—	—	—	-720	—	-720	—	0	實測	
	14	0.20	0.70	1.10	0.15	0.15	0.17	残	—	—	—	—	-720	—	-720	—	0	實測	

注1) ろう材は、いずれも40.04合金材をクラッド

注2) ろう付け後の芯材、中間層、ろう材の電位は、5%NaCl、2.5Vでの飽和カロメル電極に対するmV

【0027】表1から明らかな様に、本発明によるブレーシングシートは、中間層によるろう付加熱中の芯材からろう材へのCuの拡散の防止効果と犠牲陽極効果により、従来例、比較例に比して、耐食性が格段に優れていることがわかる。

【0028】

【発明の効果】以上詳述したごとく本発明は、Al合金

製ブレーシングシートの使用上腐食環境の過酷な一方の面の耐食性を大幅に向上させることができ、従ってこれを熱交換器に使用した場合、その熱交換器の耐食寿命を著しく向上させることが可能となり、工業上顕著な効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】ドロンカップエバポレータ用の成形部材を示す

平面図である。

【図2】図1のB-B'線に於ける断面図である。

【図3】図2の部材のA部の断面拡大図であり、従来のA1合金製ブレーシングシートの断面の構造を示す図である。

【図4】熱交換器（ドロンカップエバポレータ）の一例を示す説明図で、その概略断面図である。

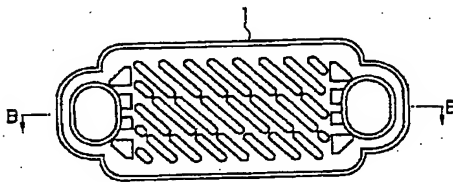
【図5】本発明に係わるA1合金製ブレーシングシートの断面の構造を示す図である。

【符号の説明】

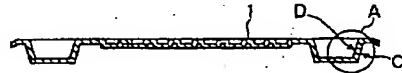
- 1 ドロンカップエバポレータ用の冷媒通路構成部材
2 フィン

- 3 ろう材層
4 中間層
5 芯材層
6 サイドプレート
7 冷媒入口管
8 冷媒出口管
10 熱交換器（ドロンカップエバポレータ）
C 熱交換器のタンク部及び冷媒通路の外面に相当する側
D 熱交換器のタンク部及び冷媒通路の内面に相当する側

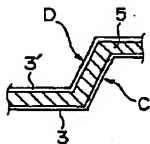
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

